Série A, n° 3842
N° d'ordre :
4693

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES HELGORSKY

1re THÈSE. — ÉTUDE DES RÉACTIONS ENTRE SOLIDES DANS LE SYSTÈME ZIRCONIUM-TUNGSTÈNE-BORE.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le mars 1962 devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN ..... *Président.*
CHAMPETIER ..... } *Examinateurs.*
PANNETIER..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538124_0050

Série A, n° 3842
N° d'ordre :
4693

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES **HELGORSKY**

1re **THÈSE.** — ÉTUDE DES RÉACTIONS ENTRE SOLIDES DANS LE SYSTÈME ZIRCONIUM-TUNGSTÈNE-BORE.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le mars 1962 devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN ..... *Président.*
CHAMPETIER ..... } *Examinateurs*
PANNETIER..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1962

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie des Fonctions.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
M[lle] COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
P. DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
M. MORAND	T	Enseignement de physique.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
M[lle] CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
J.-P. MATHIEU ..	T	Physique (Optique).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale et marine.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathém.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
M[lle] LE BRETON ..	T	Physiologie de la nutrition.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	I	Technique mathématique de la physique.
E. ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

PROFESSEURS *(suite)*

ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T	Relativité.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
BRUSSET		Chimie systématique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.)
PIAUX	T	Chimie (S.P.C.N.).
BRUN	T	Mécan. théorique des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.).
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité.
J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique .
BUSER		Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.).
CASTAING	T	Physique (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
NOIROT		Évolution des êtres organisés.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay).
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMAN	T	Chimie théorique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
TONNELAT	T	Biologie physico-chim.
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches physiques.
GUINOCHET	T	Biol. végét. (S.P.C.N.) (Orsay).
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
G. LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).
BRICARD	T	Météorologie.
Mme ALBE-FESSARD		Psychophysiologie.
FRIEDEL		Physique des solides (Orsay).
M. JULIA		Études des mol. naturelles complexes.
LENDER		Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT		Physicochimie des radioéléments.
Mlle QUINTIN	T	Électrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiol. anim. (Orsay)
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
HAÏSSINSKY	T	Radiochimie.
LEMÉE	T	Physiol. B.M.P.V. (Orsay)
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).
M. CHATELET		Chimie (P.C.B.).
JEAN		Physique nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.) (Orsay).
L. MICHEL		Physique théor. des hautes énergies (Orsay).
BERGERARD		Zoologie (Orsay).
BERTEIN		Électronique (Orsay).
BOUISSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay).
Mme COUTURE		Thermodynamique et mécanique physique.
ELLENBERGER		Géologie appliquée sur le terr.
FRANC		Biol. animale (P.C.B.).
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI		Physiologie générale.
ACHER		Chimie biol. (Orsay).
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).
BEAUMONT		Biologie animale.
BLAMONT		Géophysique ionosphère.
BOURREAU		Botanique.
D. CURIE		Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA		Géologie.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER		Physiologie végétale.
TORTRAT		Calcul des probabilités.
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
Mlle FOURCROY		Biol. végétale (S.P.C.N.)
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
Mlle VEIL		Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires.
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay).
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie phys. et Géol. dynamique.
COMOLET		Mécanique des fluides.
CORABŒUF		Physiologie animale.
DELLOUE		Physique de l'exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.).
J. JULLIEN		Chimie (P.C.B.).
MALGRANGE		Tech. math. de la Phys.
OLIVIER		Anthropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE		Phys E.N.S. (Orsay).

Secrétaire Général ..... R. POULLAIN

A MON MAÎTRE

MONSIEUR ANDRÉ CHRÉTIEN

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

A MES PARENTS

A MA FEMME

La présente thèse a été effectuée au Laboratoire de Chimie minérale de la Sorbonne sous la direction de M. le Professeur Chrétien.

Que mon maître trouve ici l'expression de ma grande reconnaissance pour les conseils bienveillants et les fréquents encouragements qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail.

Je voudrais exprimer aussi ma profonde gratitude à M. le Professeur Champetier, Membre de l'Institut, et à M. le Professeur Pannetier, qui ont accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Je remercie particulièrement la Compagnie Péchiney de l'aide qu'elle m'a apportée pour l'exécution de ce travail.

Je remercie également M. A. Erb et M. F. A. Josien pour leur dévouement, ainsi que M. Freundlich, Maître de Recherches, dont l'aide m'a été précieuse au début de ce travail.

Tous mes camarades du Laboratoire trouveront ici mention du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux.

ÉTUDE DES RÉACTIONS ENTRE SOLIDES DANS LE SYSTÈME ZIRCONIUM-TUNGSTÈNE-BORE (*)

Par Jacques HELGORSKY

INTRODUCTION

L'étude des borures ternaires est récente. En 1953, Steinitz et Binder ont établi l'existence des composés Mo_2CoB_2 et Mo_2CoB_1 (1).

Wittman, Nowotny et Boller ont déterminé des solutions solides entre les borures dans le système Ti — Mo — B (2).

Le système Th — W — B a révélé un composé $ThWB_4$ (3).

Notre travail se propose d'étudier les réactions dans l'état solide du système zirconium-tungstène-bore.

Il comporte quatre parties :

— Système tungstène-bore avec quelques propriétés des borures de tungstène.

— Système zirconium-tungstène : synthèse directe et réduction du bioxyde de zirconium par le monocarbure de tungstène.

— Système zirconium-bore.

— Système ternaire zirconium-tungstène-bore.

La plupart des expériences ont été effectuées sous pression réduite (10^{-3} mm de mercure), à 1 400°.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques.

(1) R. Steinitz et I. Binder, *Powder Met. Bull.*, 1953, **6**, 123.

(2) A. Wittman, H. Nowotny et H. Boller, *Monatsh. Chem.*, 1960, **91**, 608.

(3) D. T. Pitman et D. K. Das, *J. Electro. Soc.*, 1960, **107**, 763.

CHAPITRE PREMIER

Les borures de tungstène.

La première étude systématique du système tungstène-bore est due à Kiessling (4) et ses recherches furent confirmées par Brewer (5). Plusieurs borures ont été individualisés par ces auteurs.

W_2B cristallise dans le système quadratique de $CuAl_2$.

WB cristallise dans le système quadratique ; il n'est pas stœchiométrique : son domaine d'existence varie de 48 à 51 atomes de bore p. 100.

Post et Glaser ont établi l'existence d'une forme orthorhombique de WB à 2 000° (6).

W_2B_5 cristallise dans le système hexagonal.

I. — Technique et analyse.

A. **Appareillage.** — Les expériences, faites jusqu'à 1 450° sont effectuées dans un tube réfractaire « pythagoras » (*) et les températures sont repérées par un couple Pt/Pt-rhodium.

Au-dessus de 1 450°, les expériences sont effectuées dans un tube en alumine frittée et les températures sont repérées par un pyromètre optique de Ribaud, à disparition de filament.

Le four électrique utilisé est du type Chaudron-Garvin (Culmann, constructeur) avec refroidissement par eau permettant une baisse rapide de température. Les expériences sont réalisées sous un vide de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure.

B. **Mode opératoire.** — Le tungstène employé est un produit commercial, titrant 99,5 p. 100, fourni par Prolabo. Le bore utilisé provient de la Borax Consolidated Ltd. ; ce produit contient de 95 à 96 p. 100 de bore total ; quatre éléments étrangers y figurent :

Le magnésium	0,9 p. 100
Le fer.	0,1 »
Le silicium	0,1 »

L'oxygène, qui en est l'impureté principale, et dont une partie est vraisemblablement combinée au bore, ce qui réduit d'autant le pourcentage de bore libre.

(4) R. Kiessling, *Acta Chem. Scand.*, 1947, **1**, 893.

(5) D. L. Brewer, D. L. Sawyer, D. H. Templeton et C. H. Dauben, *J. Am. Cer. Soc.*, 1951, **34**, 173.

(6) B. Post et F. W. Glaser, *J. Chem. Physics*, 1952, **20**, 1050.

(*) Réfractaire silico-alumineux permettant de travailler sous vide jusqu'à 1 400° C.

Le tungstène et le bore sont mélangés dans les proportions voulues, broyés et pastillés sous une pression de 20 t/cm² et chauffés dans une nacelle en alumine frittée.

C. **Méthodes d'analyse.** — 1° **Analyse radiocristallographique.** — Les diagrammes de rayons X sont effectués avec le montage Seeman-Bohling symétrique par transmission, avec monochromateur. Les borures de tungstène obtenus sont parfaitement cristallisés : leurs diagrammes de poudre sont très nets.

Au contraire, le bore ne peut être identifié par l'analyse radiocristallographique à cause de son faible degré de cristallisation. La détermination du bore libre mélangé avec un borure de tungstène n'est possible que par une méthode d'analyse quantitative qui permette de distinguer le bore libre du bore combiné.

2° **Analyse chimique.** — Séparation du bore libre et du bore combiné. — Les essais de solubilisation des borures et du bore libre qui a subi un traitement thermique analogue ont montré que l'eau régale permet de les séparer. En effet, à 15° et après 1 heure, l'eau régale (2 HCl + 1 HNO_3) solubilise totalement le borure alors que le bore reste presque totalement insoluble comme l'indique le tableau I.

Tableau I

Température	Temps	Poids de bore avant réaction	Poids de bore après réaction
15°	30 minutes	98,5 mg	97,6 mg
15°	1 heure	133,4 mg	129,9 mg
15°	2 heures	Le bore commence à être attaqué	
25°	30 minutes	Le bore commence à être attaqué	

Ce tableau montre que les conditions de temps et de température qui permettent la différenciation des deux produits sont très strictes.

Pour séparer le bore libre du bore combiné, 2 dg de produit sont soumis à l'action de 30 cm³ d'eau régale, à 15°, pendant 1 heure, avec agitation mécanique. Le produit insoluble est ensuite centrifugé et lavé d'abord à l'ammoniaque diluée pour dissoudre les oxydes de tungstène qui auraient pu se déposer, puis à l'eau distillée et à l'alcool. Le bore résiduel est enfin séché et pesé.

Analyse de la solution de borure de tungstène. — *Dosage du tungstène.* — La solution est neutralisée par de la soude concentrée, puis complétée à 100 ml avec de l'eau distillée. 50 ml de la solution sont amenés en milieu acide par 15 ml de HCl 12 N et chauffés au bain-marie pendant 1 heure. WO_3 précipite partiellement et la précipitation est achevée par 5 ml d'une solution de cinchonine ; le précipité est porté à l'ébullition pendant 1/2 heure et laissé 1 heure au bain-marie.

La filtration est effectuée à froid sur filtre Durieux n° III bleu ; le précipité est lavé par une solution diluée de cinchonine, et séché à 70°. Le trioxyde de tungstène WO_3, résidu de la thermolyse à 750° du tungstate de cinchonine, est pesé.

Dosage du bore. — La précipitation de WO_3 est effectuée comme précédemment, mais avec un condenseur à reflux pour éviter l'entraînement de l'acide borique ; toutefois, cette précipitation est effectuée sans cinchonine qui gêne le dosage du bore. En général la précipitation n'est pas complète car une partie de WO_3 est colloïdale. On laisse le précipité avec un excès d'acide nitrique pendant une dizaine d'heures. Le WO_3 est filtré ; le filtrat est neutralisé par de la soude concentrée puis évaporé pour réduire le volume. La solution est amenée à *p*H acide et bouillie avec un condenseur à reflux pour éliminer le gaz carbonique dissous. La solution est neutralisée par une solution de soude N/10 au virage du rouge de méthyle (*p*H = 5,8), puis additionnée de *d*-mannitol. Le complexe formé par l'acide borique avec le *d*-mannitol est titré par une solution de soude décinormale. Le point de neutralisation est déterminé sur la courbe de neutralisation, effectuée avec un *p*H-mètre Tacussel.

II. — Étude expérimentale.

A. **Préparation des borures de tungstène.** — Le tungstène chauffé sous vide à 1 400°, pendant 1 heure, perd moins de 1 p. 100 en poids ; le bore dans les mêmes conditions perd 2 à 3 p. 100. Ces pertes sont dues au dégazage auquel s'ajoute dans le second cas une volatilisation du bore et de ses impuretés. Les mélanges tungstène-bore chauffés dans les mêmes conditions donnent une perte supérieure à celle des constituants. Nous pensons que l'oxygène contenu dans le bore oxyde le tungstène et le trioxyde de tungstène formé se volatilise à 1 400°. L'analyse chimique confirme une perte de tungstène.

Nous allons étudier successivement les facteurs régissant les réactions à l'état solide entre le bore et le tungstène : proportions, température, temps.

1° **Influence de la concentration en bore.** — Les expériences suivantes ont été effectuées à 1 400°, pendant 1 heure, sous un vide de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure.

Tableau II

Rapport B/W	W	W_2B	WB	W_2B_5	WB_x
1/2	m	F			
1			F		
2			f	F	
3				F	f
4				F	F
5				F	TF
6				m	TF
8				f	TF
10				ttf	TF

A 1 400°, une nouvelle phase apparaît à partir de mélanges contenant au moins 3 atomes de bore pour 1 de tungstène, et elle coexiste

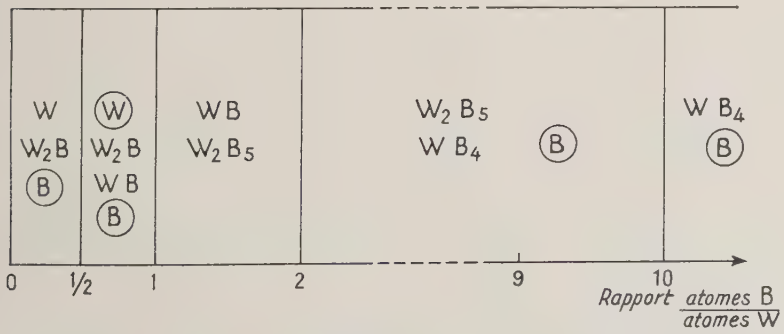

Fig. 1. — Domaines des phases dans le système bore-tungstène après 1 heure de chauffe à 1 400°.

Les phases cerclées sont présentes car les réactions ne sont pas complètes.

avec le borure W_2B_5. En augmentant la teneur en bore, la phase W_2B_5 diminue progressivement pour disparaître à partir du mélange contenant 10 atomes de bore pour 1 de tungstène.

Corrélativement, la phase inconnue augmente en intensité et reste pratiquement seule pour ce dernier mélange.

La figure 1 représente les domaines de présence des phases du système W — B, après 1 heure à 1 400°.

2° **Influence de la température.** — Pour des mélanges avec grand excès de bore (B/W compris entre 6 et 10), la phase W_2B_5 apparaît seule dès 1 000° ; à 1 100°, la phase inconnue apparaît, puis la phase W_2B_5 diminue quand on augmente la température entre 1 200° et 1 400° et corrélativement la phase inconnue augmente. A 1 400°, et pour B/W = 6, le rendement de la formation de la nouvelle phase est le plus élevé ; au-dessus de 1 400°, cette dernière phase redonne W_2B_5 avec mise en liberté de bore. Le tableau III donne les résultats de l'analyse radiocristallographique des produits obtenus pour un rapport B/W = 6.

Tableau III

Température	WB	W_2B_5	WB_x
1 000°	f	F	
1 100°		F	f+
1 200°		F	F
1 300°		m	F
1 380°		f+	F
1 400°		m	TF
1 500°		F	f
1 600°	f	F	

La réaction conduisant au nouveau borure commence dans tous les cas par la formation de W_2B_5 ; cette réaction est complète dès 1 100° en présence d'un excès de bore :

$$2\,W + 5\,B \rightarrow W_2B_5. \qquad (1)$$

A cette température, la phase inconnue apparaît au terme de la réaction :

$$W_2B_5 + x\,B \rightarrow W_2B_{x+5}. \qquad (2)$$

Cette réaction n'est pas complète à 1 400°.

On ne peut la rendre complète en élevant la température car la stabilité thermique de la phase inconnue est limitée.

La réaction (2) est incomplète, soit parce qu'elle est équilibrée, soit parce que la couche de phase inconnue qui se forme empêche la diffusion du tungstène et du bore et limite la réaction.

Dans les deux cas un excès de bore augmente la vitesse du mécanisme de diffusion du bore, qui est fonction du gradient de concentration entre le bore libre et le bore combiné.

Ainsi, à 1 400°, un mélange de 10 atomes de bore, pour 1 de tungstène, donne la phase inconnue pratiquement dépourvue de W_2B_5, mais il reste du bore en excès :

$$W_2B_5 + 15\,B \rightarrow 2\,WB_x + (15 - 2x)\,B.$$

3° **Influence du temps de chauffage.** — Le temps de chauffage a relativement peu d'influence sur les réactions conduisant aux borures. La réaction $2\,W + B \rightarrow W_2B$ est incomplète après 1 heure à 1 400° : environ 60 p. 100 du bore s'est combiné ; après 6 heures de chauffage à 1 400°, 65 p. 100 du bore s'est combiné, ce qui montre que la réaction n'a guère progressé.

B. **Propriétés des borures de tungstène.** — 1° **Étude du nouveau borure.** — Détermination de la formule. — L'application des méthodes d'analyse décrites ci-dessus indique que la composition correspond à WB_4 :

$$W = 80{,}95 \text{ p. } 100 \qquad B = 19{,}05 \text{ p. } 100.$$

Tableau IV

Poids de produit analysé	Bore libre	Tungstène analysé	Bore combiné analysé	P. 100 de W dans le borure	P. 100 de B dans le borure
203 mg	45,2	127	30	81	19
271,1 »	60,3	171,5	40	81,2	18,8
270,8 »	60,4	165,7	37,1	80,7	19,3
274,4 »	60,8	173,8	43	80	20

Détermination de la structure cristalline. — La structure de WB_4 a été déterminée avec les abaques de Bunn. Elle apparaît quadratique, avec les paramètres :

$$a = 6{,}34 \text{ Å}, \qquad c = 4{,}50 \text{ Å}, \qquad c/a = 0{,}71.$$

WB_4 se différencie des tétraborures connus (7) qui sont aussi quadratiques, possèdent 4 molécules par maille, mais ont des paramètres sensiblement différents (tableau V).

Tableau V

Formule	Système cristallin	Groupe spatial	a en Å	c en Å	c/a
CeB_4	Quadrat.	D_{4h}^5	7,20	4,09	0,568
ThB_4	Quadrat.	»	7,25	4,11	0,567
UB_4	Quadrat.	»	7,075	3,97	0,562

Il existe un grand nombre de ces borures tous isotypes : CeB_4, ThB_4, UB_4, auxquels viennent se joindre les tétraborures des terres rares.

En plus de WB_4 que nous avons identifié, deux tétraborures non isotypes du groupe de UB_4 sont signalés par la littérature : MnB_4 (8) et MgB_4 (9) ; leurs structures complexes ne sont pas connues.

Les tétraborures du type de UB_4 ont une structure intermédiaire entre celle des diborures et celle des hexaborures ; la disposition des atomes de bore est une combinaison du réseau hexagonal plan caractéristique des MB_2 et l'octaèdre tridimensionnel caractéristique des MB_6. Le plus grand nombre de liaisons covalentes que puissent présenter les atomes de bore dans l'arrangement caractéristique des tétraborures est 5, et elles sont disposées octaédriquement. Les 5 liaisons covalentes ne peuvent être formées avec les électrons du bore qui a au maximum 3 électrons de valence, mais réclame environ 2 électrons additionnels aux atomes métalliques, comme l'ont démontré des calculs de mécanique quantique (10) (11).

Selon Neshpor et Samsonov (12), la possibilité pour un métal de former des hexaborures est reliée à la valeur du premier et du second potentiel d'ionisation qui détermine la force de l'attachement des deux électrons externes.

(7) A. Zalkin et D. H. Templeton, *J. Chem. Physics*, 1950, **18**, 391.
(8) R. Fruchart, *C. R.*, 1960, **252**, 2953.
(9) V. Russel, R. Hirst, F. Kanda et A. King, *Acta Cryst.*, 1953, **6**, 870.
(10) H. Longuet-Higgins et M. Roberts, *Proc. Roy. Soc.*, 1954, A **224**, 336.
(11) S. Flodmark, *Arkiv Fysic*, 1955, **9**, 357.
(12) V. S. Neshpor et G. V. Samsonov, *Russian J. of In. Chem.*, 1959, **4**, 893.

Templeton et Dauben [13] ont montré que les paramètres des tétraborures des terres rares diminuent régulièrement avec leurs rayons ioniques. Post et coll. [14] en ont déduit que la liaison entre le métal et le bore est probablement hétéropolaire. Il faut donc prévoir un transfert d'électrons du métal vers le bore. Théoriquement, le nombre d'électrons réclamés aux atomes métalliques sera inférieur dans le cas des tétraborures car tous les atomes de bore n'ont pas cinq liaisons covalentes : certains en ont trois comme dans les diborures.

Quoi qu'il en soit, la possibilité pour un métal de former des tétraborures est probablement reliée à son premier potentiel d'ionisation.

On constate, en effet, que tous les tétraborures du type UB_4 ont un premier potentiel d'ionisation inférieur à 6,8 eV ; au contraire, le tungstène, le molybdène, le manganèse, le magnésium, ont leur premier potentiel d'ionisation supérieur à 7,35 eV.

Ces métaux ne pourraient donc pas former de tétraborures de type ionique et, par suite, il n'est pas étonnant que leurs structures diffèrent de la structure commune à la majorité des tétraborures.

Le tableau VI présente la position des raies et leurs intensités dans le diagramme de poudre de WB_4.

Tableau VI

d en Å observées	*d* en Å calculées	*hkl*	Intensités relatives
4,48	4,48	001	tf
3,65	3,66	101	F
3,147	3,17	111, 200	m+
2,58	2,59	201	TF
2,11	2,11	300	m+
2,00	2,00	310	TF
1,90	1,90	301	m
1,63	1,63	321	m+
1,572	1,58	222	f+
1,53	1,53	302	f+
1,49	1,49	312, 401, 330	m+
1,344	1,35	421	m+
1,341	1,35	203	m+
1,313	1,32	213	m
1,287	1,29	402	m
1,21	1,22	303	m+
1,18	1,22	520	m+

Densité. — Puisque le borure WB_4 est toujours mélangé à du bore, sa densité est calculée à partir d'une détermination faite sur un

[13] D. H. Templeton et C. H. Dauben, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5237.
[14] B. Post, D. Moskowitz et F. Glaser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 1800.

mélange. Elle a été mesurée au pycnomètre, dans l'eau distillée à 25°, avec une poudre préalablement dégazée sous vide. Soit :

y, poids de WB_4 dans le mélange.
x, poids de bore dans le mélange.
a, densité du bore dans le mélange.
b, densité de WB_4.
c, densité du mélange.

La densité b du borure WB_4 se déduit de la relation :

$$x/a + y/b = \frac{x+y}{c}.$$

Densité à 25° du bore chauffé 1 heure à 1 400° :

$$d_{25}^4 = 2{,}40.$$

Densité du mélange :

$$d_{25}^4 = 5{,}39.$$

Densité de WB_4 calculée à partir d'une analyse précédente :

$$45/2{,}40 + 157/b = 203/5{,}39 \qquad b = d_{25}^4 = 8.30.$$

Soit a et c les paramètres de la maille quadratique, n le nombre de molécules par maille, m la masse moléculaire de WB_4, la densité théorique est exprimée par la relation :

$$d = \frac{nm}{a^2 c N}$$

$$d = \frac{n \cdot 232{,}2}{(6{,}34)^2 \cdot 4{,}50 \cdot 10^{-24} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}}$$

$$d = 2{,}1\, n.$$

Pour $n = 4$, on trouve une densité de 8,40.

Cette valeur est en accord avec celle déterminée par pycnométrie ; la maille cristalline contient donc 4 molécules par maille.

2° **Propriétés chimiques des borures de tungstène.** — Action des acides. — Tous les borures de tungstène sont insolubles dans l'acide chlorhydrique 12 N à 20° C.

Ils sont solubles dans l'eau régale lentement à 20°, très rapidement à l'ébullition ; le tungstène précipite comme trioxyde jaune et le bore passe en solution comme acide borique.

Tous les essais effectués pour attaquer le bore libre seulement et obtenir WB_4 pur ont échoué : le bore libre et le bore combiné réagissent en même temps. Les réactions du bore libre et du bore combiné avec l'hydrure de calcium et le zirconium se produisent simultané-

ment ; le tétraborure est transformé en borure inférieur. L'eau régale est le seul oxydant qui puisse les différencier.

Oxydation des borures de tungstène. — Les quatre borures de tungstène s'oxydent facilement sous courant d'oxygène. L'oxydation commence vers 400°, croît rapidement jusque vers 900°, où elle s'arrête ; l'oxydation semble commencer plus rapidement mais finir plus lentement pour les borures plus riches en bore. Ainsi, l'oxydation de W_2B est complète à 900° ([15]), celle de W_2B_5 se prolonge jusqu'à 1 000°. L'analyse radiocristallographique du produit final indique WO_3, et B_2O_3 mal cristallisé. B_2O_3 fond vraisemblablement, formant un verre qui protège le borure de l'oxydation ; cela expliquerait que les borures plus riches en bore nécessitent une température un peu supérieure pour atteindre le palier (fig. 2).

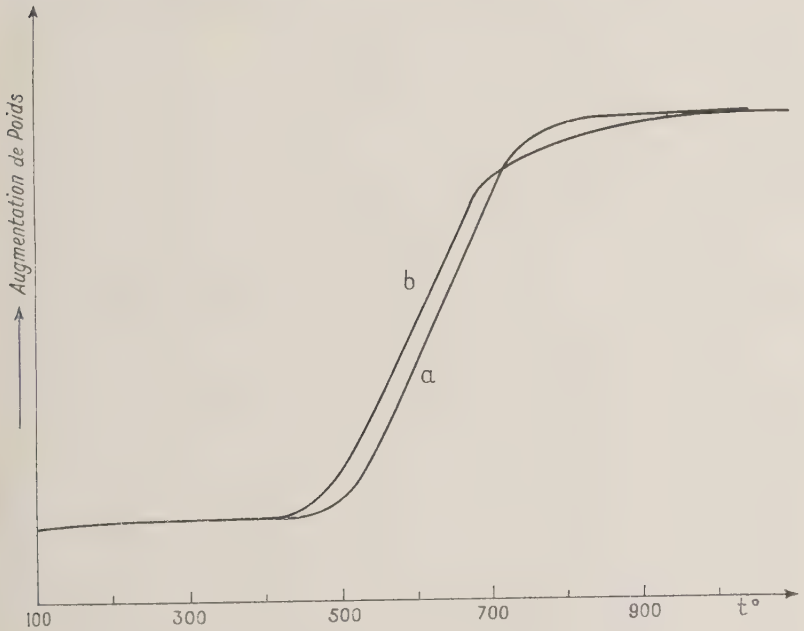

Fig. 2. — Oxydation des borures de tungstène.
Courbe *a* : oxydation de W_2B.
Courbe *b* : oxydation de W_2B_5.

Action du carbone sur les borures de tungstène. — Plusieurs chercheurs ont étudié la stabilité des borures des éléments de transition

([15]) A. Erb, *Ann. Chim.*, 1959, **4**, 713.

en présence de carbone ([16]). Certains borures particulièrement instables ne peuvent être préparés dans un creuset de graphite à haute température.

Nous avons étudié la stabilité des borures de tungstène par deux méthodes : soit en chauffant sous vide un mélange de carbone graphite et de borure, soit en chauffant à 1 600° les borures dans une nacelle de graphite et en atmosphère d'oxyde de carbone.

Nos expériences ont révélé un seul borure vraiment stable, le monoborure WB. W_2B et W_2B_5 peuvent être préparés dans un creuset de graphite sans décomposition, mais ils réagissent avec le carbone graphite mélangé intimement à 1 400°. Ces deux borures conduisent à la phase stable WB :

$$W_2B + C \rightarrow WB + WC$$
$$W_2B_5 + 3/4\,C \rightarrow 2\,WB + 3/4\,B_4C.$$

WB_4 est le plus instable des borures de tungstène ; chauffé avec le carbone à 1 400°, il est décomposé en WB.

S'il est chauffé en atmosphère d'oxyde de carbone, il se décompose en W_2B_5. Ainsi, la réduction de WO_3 par B_4C conduit à W_2B_5 et non à WB_4 comme le laisseraient prévoir les proportions relatives de bore et de tungstène :

$$WO_3 + 3\,B_4C \rightarrow W + 12\,B + 3\,CO.$$

C. **Recherche d'un borure de molybdène :** MoB_4 (*). — Les éléments molybdène et tungstène sont voisins pour divers caractères dont le groupe chimique et le rayon ionique ; il était indiqué de rechercher un borure de molybdène isotype avec WB_4.

Le diagramme de phases du système Mo — B a été établi par Steinitz. Cinq borures ont été identifiés ([4]) ([17]) :

Mo_2B isotype avec W_2B.

MoB dimorphe ; les deux phases sont isotypes avec les phases borures de tungstène correspondantes.

Mo_2B_5 n'est pas isotype avec W_2B_5 — sa structure est orthorhombique — mais lui ressemble beaucoup.

Mo_3B_2 et MoB_2 sont des phases obtenues à haute température, la première par décomposition de Mo_2B à 2 000° C, la seconde par décomposition de Mo_2B_5 à 1 600° C.

1° **Analyse du borure de molybdène.** — L'analyse des borures de molybdène est plus délicate que celle des borures de tungstène car il

([16]) F. W. Glaser, *J. Metals*, 1952, **4**, 391.

(*) La préparation et l'identification des borures WB_4 et MoB_4 ont fait l'objet d'une publication antérieure : A. Chrétien et J. Helgorsky, *C. R.*, 1961, **572**, 742.

([17]) R. Steinitz, I. Binder et D. Moskowitz, 1952, **4**, 983.

est difficile de précipiter le trioxyde de molybdène par simple chauffage en milieu acide. Nous avons dosé le bore total et le bore libre ; le bore combiné s'en déduit par différence.

Dosage du bore total. — Nous avons appliqué la méthode préconisée par Blumenthal ([18]). 1 dg de produit est fondu dans un creuset de platine avec 30 g d'un mélange Na_2CO_3, K_2CO_3. Le produit fondu est extrait avec 50 ml d'une solution de HCl N. Cette solution est rendue basique par un excès de soude concentrée et diluée par 200 ml d'eau distillée, chauffée doucement à l'ébullition avec 10 g de $BaCO_3$ finement pulvérisé, puis laissée au bain-marie pendant 3 heures. Le précipité est lavé à l'eau chaude et filtré. Le filtrat basique est concentré à 150 ml, ramené à *p*H acide avec HCl concentré, et complété à 200 ml. L'acide borique est dosé avec le *d*-mannitol dans 20 ml de solution.

Dosage du bore libre. — On réalise la dissolution du mélange dans l'eau régale, qui laisse le bore libre insoluble.

Dosage du molybdène. — La solution dans l'eau régale est portée à l'ébullition pour chasser les vapeurs nitreuses. On ajoute 30 ml de α-benzoïne-oxime (solution à 2 p. 100 dans l'alcool), puis de l'eau de brome saturée jusqu'à coloration jaune persistante. On finit la précipitation avec 5 ml de α-benzoïne-oxime et on laisse reposer 10 minutes. Le précipité de molybdate de α-benzoïne-oxime est filtré, lavé avec une solution diluée de α-benzoïne-oxime, séché et calciné à 550°.

2° **Étude expérimentale.** — Pour des mélanges Mo — B avec un grand excès de bore nous avons obtenu un borure de molybdène, isotype avec WB_4.

En opérant à 1 400°, avec 10 atomes de bore pour 1 de molybdène, la phase Mo_2B_5 est encore présente dans le mélange. Il faut au moins 15 atomes de bore pour obtenir le nouveau borure dépourvu de Mo_2B_5.

3° **Analyse du borure.** — L'analyse indique des titres de bore et de molybdène voisins de la composition théorique MoB_4 ; Mo : 68,81 p. 100 ; B : 31,19 p. 100.

4° **Structure.** — MoB_4 cristallise dans le système quadratique ; ses paramètres sont les mêmes que ceux de WB_4, soit :

$$a = 6{,}34 \text{ Å} \qquad c = 4{,}50 \text{ Å} \qquad c/a = 0{,}71.$$

([18]) H. Blumenthal, *Analyt. Chem.*, 1951, **23**, 992.

5° **Densité.** — La densité de MoB_4 déterminée au pycnomètre, à 25° est :

$$d_{25}^{25} = 4{,}8.$$

La densité calculée pour 4 molécules par maille est : 4,96.

CHAPITRE II

Système zirconium-tungstène.

Le système Zr — W a été étudié par Domagala et MacPherson ([19]). Un seul composé est détecté : ZrW_2, de structure cubique.

Avant de réaliser les réactions directes entre zirconium et tungstène, nous avons essayé de préparer les binaires par des moyens détournés :

Réduction du bioxyde de zirconium par le monocarbure de tungstène.

Réaction du zirconium avec le monocarbure de tungstène sous vide.

Réaction du zirconium avec le monocarbure de tungstène sous atmosphère d'hydrogène.

I. — Réduction du bioxyde de zirconium par le monocarbure de tungstène.

De nombreux travaux sur les réactions entre différents oxydes et le monocarbure de tungstène ont révélé le caractère réducteur de ce dernier. La réduction du bioxyde de titane a été étudiée dans notre laboratoire ; son mécanisme est complexe ([20]).

A. **Allure de la réduction.** — La figure 3 représente la variation de pression créée par l'action du monocarbure de tungstène sur le bioxyde de zirconium dans les proportions moléculaires de 4 à 1 ; l'échelle des pressions n'est donc pas graduée. L'augmentation de pression, due à la formation d'oxyde de carbone, commence d'une manière appréciable à 900°, se poursuit régulièrement jusqu'à 1 350°, puis s'accélère brutalement et se poursuit rapidement jusqu'à 1 450°,

([19]) R. Domagala et D. McPherson, *J. Metals*, 1953, **5**, 258.
([20]) W. Freundlich et F. A. Josien, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, **90**, 557.

limite de nos expériences sous vide. La perte de poids qui en est corrélative permet de suivre quantitativement la réduction.

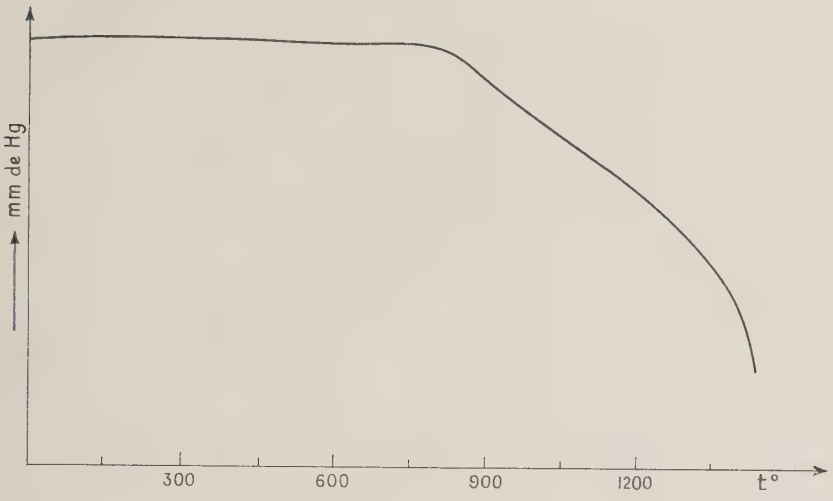

Fig. 3.

Le tableau VII représente les variations du rapport R de la perte de poids déterminée par l'expérience à la perte de poids correspondant à la réduction totale d'une molécule de ZrO_2 ; ce rapport $R = \frac{\Delta P}{2\,CO}$ ne peut varier qu'entre o et 1.

TABLEAU VII

Rapport WC/ZrO_2	Conditions	$R = \Delta P/2\,CO$
4	2 heures à 1 200° sous vide	0,21
4	2 heures à 1 300° sous vide	0,24
4	2 heures à 1 400° sous vide	0,45
4	2 heures à 1 450° sous vide	0,85
4	1 heure à 1 550° sous argon	0,99

La figure 4 représente la variation de R en fonction de la température. Elle montre que la réduction de ZrO_2 est lente et régulière jusqu'à 1 350°, puis augmente brusquement.

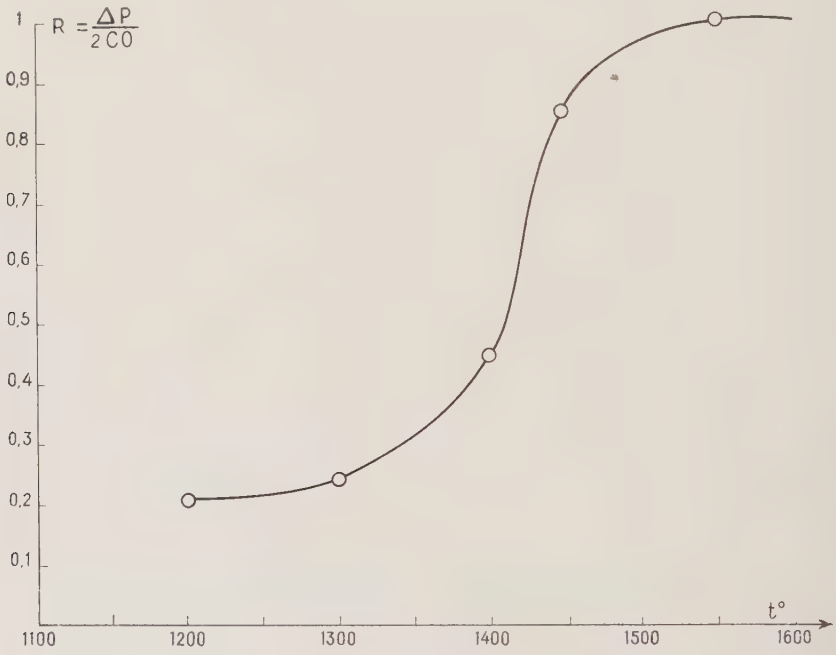

Fig. 4.

B. **Étude de la réduction par analyse radiocristallographique.** — Si la réduction se fait suivant le mécanisme défini pour TiO_2 ([20]) elle doit s'écrire :

$$ZrO_2 + 4\,WC \rightarrow Zr + 2\,W_2C + 2\,CO.$$

L'analyse radiocristallographique des produits de la réaction entre 1 000° et 1 350° doit révéler l'hémicarbure de tungstène. Le tableau VIII montre que cet hémicarbure est absent au-dessous de 1 400° ; il se forme au-dessus de 1 400°, par action du tungstène sur le monocarbure restant. L'absence d'hémicarbure semble indiquer que ce dernier disparaît par une réaction intermédiaire du type :

$$ZrO_2 + x\,W_2C \rightarrow ZrO_{2-x} + 2x\,W + x\,CO$$

x représente le nombre de molécules de W_2C qui intervient dans la réduction, il est compris entre 0 et 2 : $0 \leqslant x \leqslant 2$.

Tableau VIII

Rapport WC/ZrO_2	Température	Phases
4	1 200°	WC TF ZrO_2 F W F
4	1 300°	WC F ZrO_2 m W F
4	1 400°	WC F ZrO_2 f+ W F W_2C f
4	1 450°	WC m ZrO_2 f W m W_2C F ZrC f
4	1 550°	W m W_2C F ZrC m

C. **Réduction de ZrO_2 par l'hémicarbure de tungstène.** — Le bioxyde de zirconium est réduit par l'hémicarbure de tungstène. La

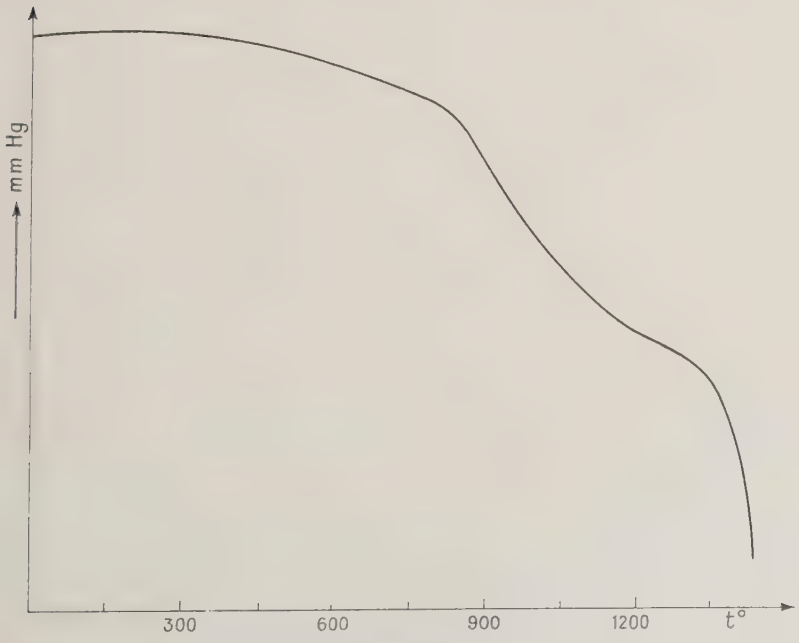

Fig. 5.

courbe de la figure 5 indique que la réduction commence à 900°, se poursuit régulièrement jusqu'à 1 380°, puis augmente brutalement après 1 400°. Le tableau IX montre que le tungstène est libéré, et le zirconium provenant de la réduction de ZrO_2 se retrouve sous forme de carbure.

TABLEAU IX

Rapport W_2C/ZrO_2	Température	ZrO_2	W_2C	W	ZrC	$R = \Delta P/2\,CO$
1	1 200°	F	F	m		0,083
1	1 450°	m	m	F	f	0,18

D. **Nature des produits résultant de la réduction de ZrO_2.** — Il est intéressant de comparer la réduction de ZrO_2 par le monocarbure de tungstène à celle de TiO_2 ([20]). Plusieurs constatations s'imposent :

La réduction de TiO_2 par WC est régulière jusqu'à 1 400° ; elle est complète à cette température, alors que 45 p. 100 seulement de ZrO_2 sont réduits.

TiO_2 est réduit par l'hémicarbure de tungstène et le degré de réduction est supérieur à celui de ZrO_2 pour une même température : 35 p. 100 au lieu de 18 p. 100 à 1 450°. La réduction de ZrO_2 semble continue jusqu'à 1 400°, alors que celle de TiO_2 présente un temps d'arrêt entre 1 200° et 1 300°.

Pour un taux de réduction poussé il reste encore du bioxyde de zirconium ; lors de la réduction de TiO_2, pour des taux de réduction bien plus faibles, la phase rutile n'apparaît plus. Cela signifie que pour un même degré de réduction, la réduction de ZrO_2 est poussée plus loin que celle de TiO_2. Pour expliquer cette différence, il est nécessaire d'examiner les oxydes de titane et ceux de zirconium.

Les oxydes de titane stable connus sont assez nombreux ([21]) : TiO et Ti_2O_3 qui ont un grand domaine d'homogénéité.

Sept phases de formule Ti_nO_{2n-1} ont été détectées ; leurs formules extrêmes sont $TiO_{1,75}$ et $TiO_{1,90}$ et leurs structures ressemblent à celle du rutile.

Ainsi, même lorsque la réduction de TiO_2 est faible, la phase rutile disparaît, car tout le TiO_2 a la possibilité d'être réduit en un oxyde

([21]) S. ANDERSSON, B. COLLEN, G. KRUUSE, U. KUYLENSTIERNA et A. MAGNÉLI, *Acta Chem. Scand.*, 1957, **11**, 1653.

inférieur thermodynamiquement stable. L'hémicarbure réalise cette réduction :

$$TiO_2 + x\,W_2C \rightarrow TiO_{2-x} + 2x\,W + x\,CO.$$

Le système zirconium-oxygène a été très étudié. En plus de ZrO_2 des chercheurs russes signalent les oxydes ZrO et Zr_2O_3 ([22]).

Domagala ([23]), Kramers ([24]) n'ont pas observé d'autre phase que ZrO_2, toutefois ce dernier a réussi à stabiliser une phase cubique dans le domaine ZrO, par des métaux (Mg, Al, Ti). Il est probable que ZrO et Zr_2O_3 ne sont pas stables, et que leur stabilisation peut être obtenue par addition d'impuretés.

Ainsi, il nous paraît logique que la réduction de ZrO_2 soit plus poussée que celle de TiO_2 pour un même taux de réduction, car il n'existe pas de stade oxyde inférieur ZrO_{2-x} thermodynamiquement stable, auquel la réduction pourrait s'arrêter.

Cela est en accord avec le fait que la réduction de ZrO_2 par l'hémicarbure de tungstène montre du carbure de zirconium en phase faible. Celui-ci provient d'une réaction entre W_2C et le zirconium libéré par la réduction :

$$ZrO_2 + 2\,W_2C \rightarrow Zr + 2\,CO + 4\,W.$$

E. **Réactions intervenant dans la réduction de ZrO_2.** — Le mécanisme est un peu différent suivant que l'on opère au-dessus ou au-dessous de 1 350°.

1° **Réactions au-dessous de 1 350°.** — Deux réactions principales interviennent :

— Réduction par le monocarbure de tungstène :

$$ZrO_2 + 4\,WC \rightarrow Zr + 2\,W_2C + 2\,CO. \qquad (1)$$

— Réduction par W_2C formé au cours de la réaction (1) :

$$ZrO_2 + 2\,W_2C \rightarrow Zr + 4\,W + 2\,CO. \qquad (2)$$

La réaction globale s'écrirait :

$$ZrO_2 + 2\,WC \rightarrow Zr + 2\,W + 2\,CO.$$

En réalité, pour rendre cette réaction complète, il faudrait opérer à température plus élevée et le mécanisme réactionnel ne serait plus le même.

2° **Réactions au-dessus de 1 350°.** — L'hémicarbure intervenant dans la réaction (2) n'est plus uniquement fourni par la réaction (1),

([22]) G. V. Samsonov, *Ukr. Khim. Zhur.*, 1957, **23**, 287.
([23]) R. F. Domagala, *J. Metals*, 1954, **6**, 238.
([24]) W. Kramers et J. Smith, *Trans. Brit. Cer. Soc.*, 1957, **56**, 590.

comme dans le cas précédent, mais aussi par union du tungstène et de son monocarbure :

$$W + WC \rightarrow W_2C.$$

La figure 5 montre que la réduction par W_2C augmente brutalement au-dessus de 1 400°, c'est-à-dire au moment où ce dernier est en phase forte ; cette augmentation du taux de réduction est due vraisemblablement à une plus forte réduction par l'hémicarbure.

Il est impossible de différencier les mécanismes réactionnels au-dessus de 1 400° par suite de la superposition des réactions secondaires :

— Carburation du zirconium par les carbures de tungstène :

$$Zr + WC \rightarrow ZrC + W \qquad Zr + W_2C \rightarrow ZrC + 2\,W.$$

— Formation de solutions solides de ZrC dans WC ([25]).

La réduction de ZrO_2 par WC ne conduit pas au composé ZrW_2, car le zirconium et le tungstène libéré subissent une carburation avant de pouvoir s'unir.

II. — Étude de la réaction sous vide du zirconium avec le monocarbure de tungstène.

La réaction sous vide du zirconium avec le monocarbure de tungstène a été étudiée pour mettre en évidence la carburation du zirconium qui suit la réduction de ZrO_2.

Le binaire ZrW_2 est obtenu, en plus du carbure de zirconium.

Tableau X

Rapport Zr/WC	Conditions	Zr	WC	W	W_2C	ZrW_2	ZrC	P. 100 de WC qui a réagi
3/2	30 minutes à 1 100°	f	TF	m			f	22
3/2	1 heure à 1 200°	f—	F	F		m—	m+	51
3/2	1 heure à 1 300°	tf	m	m		F	F	81
3/2	1 heure à 1 400°		f	m+	f	TF	F	89
3/2	2 heures à 1 350°		f—	m	tf	TF	F	90
1	1 heure à 1 400°		f—	TF	m	m—	F	
2	1 heure à 1 400°		tf	f	ttf	TF	F+	

([25]) M. T. Tombrel, *Chimie des hautes températures*, mai 1954.

Nous avons détecté trois réactions indépendantes :

Carburation de zirconium :

$$Zr + WC \rightarrow ZrC + W. \qquad (1)$$

Cette réaction commence avant 1 200°, mais elle n'est pas encore complète à 1 400°.

Action du zirconium resté libre sur le tungstène libéré par la réaction (1) :

$$Zr + 2\,W \rightarrow ZrW_2. \qquad (2)$$

Action du zirconium en excès sur le carbure de zirconium :

$$ZrC + y\,Zr \rightarrow Zr_{y+1}C. \qquad (3)$$

Le rapport Zr/WC = 3/2 a été étudié dans le but de préparer ZrC stœchiométrique :

$$3\,Zr + 2\,WC \rightarrow ZrW_2 + 2\,ZrC.$$

En réalité, nous avons obtenu la réaction globale :

$$3\,Zr + 2\,WC \rightarrow x\,ZrW_2 + 2(1-x)\,W + Zr_{3-x}C_2.$$

La réaction (3) est vraisemblablement plus rapide que la réaction (2), puisque le zirconium est passé dans la phase carbure non stœchiométrique, au lieu d'avoir réagi avec le tungstène.

En opérant avec un excès de zirconium, le carbure limite est obtenu et le zirconium en excès peut transformer presque tout le tungstène en ZrW_2 :

$$4\,Zr + 2\,WC \rightarrow 3\,ZrC_{2/3} + ZrW_2.$$

Ce composé limite correspond à celui signalé par E. Rudy et coll. ([26]), qui ont étudié le carbure de zirconium non stœchiométrique en faisant réagir le zirconium avec un défaut de carbone. Il s'avère que ZrC est homogène entre 35 à 50 atomes p. 100 de carbone, à 1 400°.

Nous avons préparé le carbure non stœchiométrique par une réaction directe entre le carbure stœchiométrique et le zirconium. Le carbure a été préparé par la réaction commune :

$$ZrO_2 + 3\,C \rightarrow ZrC + 2\,CO.$$

La figure 6 indique la variation de pression due au dégagement de CO en fonction de la température. La réduction commence à 600°, se poursuit lentement jusqu'à 1 400°, puis évolue brutalement au-dessus de cette température. Au bout d'une heure

([26]) E. Rudy, H. Nowotny, F. Benesovsky, R. Kieffer et A. Neckel, *Monatsh. Chem.*, 1960, **91**, 176.

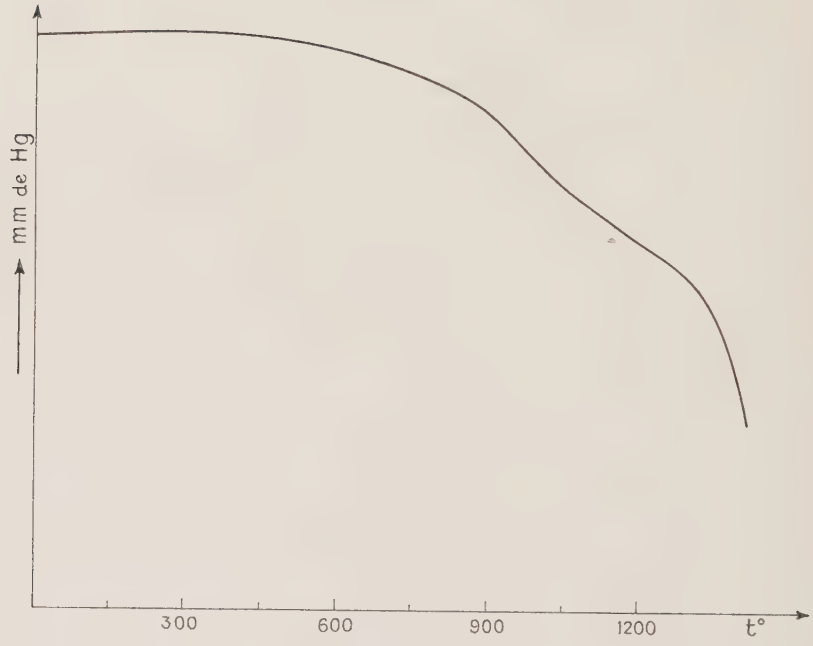

Fig. 6.

à 1 400°, la réduction n'est pas encore complète, mais le mélange chauffé à 1 600° sous atmosphère d'oxyde de carbone ne révèle à l'analyse radiocristallographique que la phase carbure. L'analyse chimique de ce carbure est effectuée dans un appareil doseur de carbone Guillemot-Hermann ; le zirconium est pesé comme ZrO_2 après oxydation sous courant d'oxygène, à 1 000°. Cette analyse indique un

Tableau XI

Mélanges	Conditions	ZrO_2	Zr	ZrC	P. 100 de Zr	P. 100 de C	Formules	Paramètres
$ZrO_2 + 3\,C$	1 heure à 1 400°	F		F	85	13	$ZrC_{1,17}$	4,66 Å
$ZrO_2 + 3\,C$	2 heures à 1 600°			F	85	13	$ZrC_{1,17}$	4,66 Å
$ZrC + Zr$	1 heure à 1 450°			F	92	7,1	$ZrC_{0,58}$	4,647 Å
$ZrC + 3\,Zr$	1 heure à 1 450°		F	F				4,640 Å

excès de carbone qui provient de l'atmosphère d'oxyde de carbone ou du creuset en graphite dans lequel on a opéré. E. Rudy ([26]) et coll. indiquent que le carbone se dissout dans le carbure sans modifier le paramètre de la maille cubique. Nous avons réalisé la réaction du carbure stœchiométrique avec le zirconium à 1 450° sous vide. Le tableau XI montre qu'il y a eu réaction et formation du carbure non stœchiométrique. La différence entre les paramètres de la maille que nous avons calculés et ceux déterminés par Rudy provient vraisemblablement de ce que notre carbure contient des impuretés.

III. — Étude de la réaction entre le zirconium et le monocarbure de tungstène sous atmosphère d'hydrogène.

Nous avons étudié cette réaction dans le but de préparer directement ZrW_2 par :

$$Zr + 2\,WC \rightarrow ZrW_2 + C.$$

Le carbone serait éliminé comme méthane, par union avec l'hydrogène.

Nous avons constaté les faits suivants :

— Il n'y a pas de perte de poids par élimination de carbone, mais un gain de l'ordre de 2 p. 100 qui est dû à l'oxydation du zirconium par l'oxygène résiduel contenu dans l'hydrogène, à 1 400°, même après passage sur de l'amiante platinée.

— L'analyse radiocristallographique des produits de la réaction révèle un composé zirconium-tungstène nouveau, de structure quadratique identique à W_5Si_3 ; nous lui avons attribué la formule W_5Zr_3.

A. **Formation de W_5Zr_3 en fonction du rapport** Zr/W. — Si nous comparons les expériences du tableau XII aux expériences équi-

Tableau XII

Rapport Zr/WC	Conditions	WC	W_2C	W	ZrC	W_5Zr_3
1/2	1 heure à 1 400°	F	TF	f	m+	f
1	1 heure à 1 400°	f+	f+	TF	F	f
5/3	1 heure à 1 400°	ttf	tf	TF	TF	f
2	1 heure à 1 400°	ttf	tf	F	F	m

valentes sous vide, les produits de la réaction sont les mêmes, sauf la phase ZrW_2 qui est remplacée par la phase que nous formulons W_5Zr_3. Lorsque la concentration en zirconium croît, cette phase augmente mais l'oxydation augmente aussi et fausse le mécanisme.

B. **Formation de W_5Zr_3 en fonction de la température.** — Nous avons cherché à favoriser la formation de cette phase en élevant la température. Le tableau XIII montre que les réactions conduisant à W_5Zr_3 sont favorisées par la température.

Tableau XIII

Rapport Zr/WC	Conditions	WC	W_2C	W	ZrC	W_5Zr_3
1	1 heure à 1 480°	tf	m	TF	TF	F+
5/3	1 heure à 1 500°	tf	m	m+	TF	TF

C. **Étude de l'action de l'hydrogène. Mécanisme de la formation de W_5Zr_3.** — Nous avons cherché à déterminer le mode d'action de l'hydrogène par des mesures de pression d'un volume donné de ce gaz en fonction de la température.

1° **Fixation de l'hydrogène par le zirconium.** — Le zirconium absorbe l'hydrogène à 600°, puis le libère rapidement jusqu'à 840°, lentement ensuite ; à 1 400°, il ne reste plus d'hydrogène absorbé (fig. 7). En réalité, l'hydrogène n'est pas absorbé mais se combine au zirconium. L'hydrogène combiné à 600° demeure à température ambiante et l'analyse radiocristallographique du produit révèle un hydrure ; un tel hydrure a été signalé par Vaughan ([27]) ; il est quadratique centré ($a = 4{,}97$ Å, $c = 4{,}44$ Å) et contient 64 p. 100 d'hydrogène environ, ce qui le situe dans le domaine de la phase ZrH_2.

2° **Fixation de l'hydrogène par un mélange 5 Zr + 3 WC à 1 200°.** — Le zirconium du mélange fixe l'hydrogène à 600°, puis le libère ensuite. A 1 200°, la décomposition n'est pas complète, mais tout le zirconium est entré en réaction car, au refroidissement, on n'observe aucune fixation d'hydrogène à 600° (fig. 8). L'analyse radiocristallographique confirme ces résultats.

([27]) D. A. Vaughan et J. R. Bridge, *J. Metals*, 1956, **8**, 528.

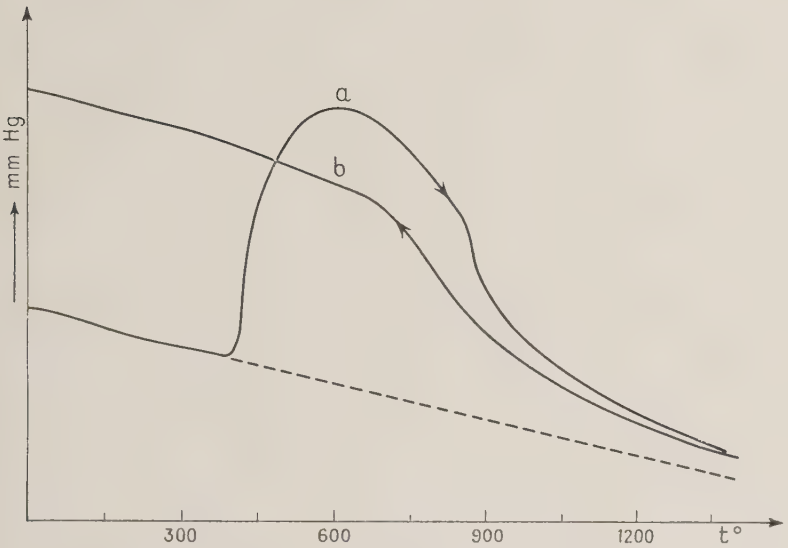

Fig. 7. — Fixation de l'hydrogène par un mélange 5 Zr + 3 WC.
Courbe *a* : pendant le chauffage.
Courbe *b* : pendant le refroidissement.

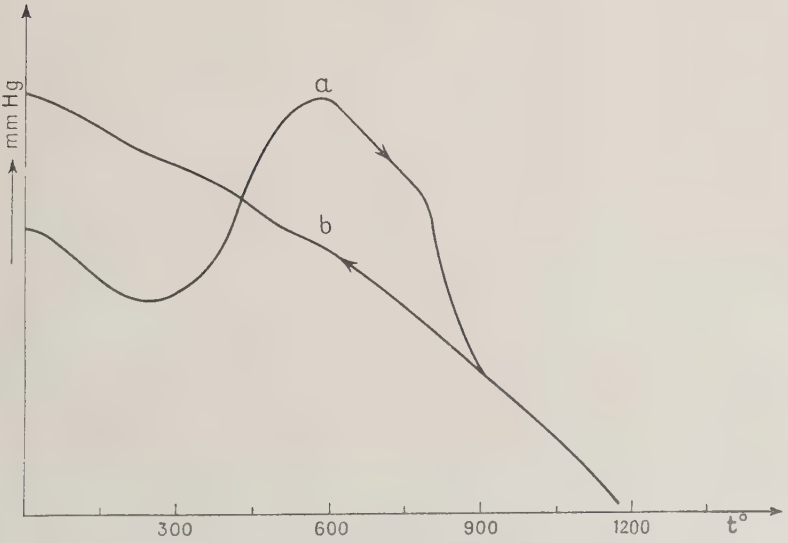

Fig. 8. — Fixation de l'hydrogène par le zirconium.
Courbe *a* : pendant le chauffage.
Courbe *b* : pendant le refroidissement.

3° **Fixation de l'hydrogène par un mélange** $5\,Zr + 3\,WC$ **à 1 400°.** — Tout le zirconium libéré par l'hydrure est entré en combinaison avec le monocarbure de tungstène. L'analyse radiocristallographique révèle une phase inattendue ZrW_2 ; si l'expérience est poursuivie 1 heure à 1 400°, l'analyse indique que tout ZrW_2 s'est décomposé, avec apparition de la phase W_5Zr_3.

Le mécanisme de la formation de W_5Zr_3 semble être le suivant :

A 600° :

$$5\,Zr + 3\,WC + 5\,H_2 \rightarrow 5\,ZrH_2 + 3\,WC.$$

Entre 600° et 1 200° :

$$ZrH_2 + x\,WC \rightarrow ZrC_x + x\,W + H_2.$$

Entre 1 200° et 1 400°, les deux réactions connues suivantes :

$$Zr + 2\,W \rightarrow ZrW_2$$
$$ZrC + x\,Zr \rightarrow Zr_{x+1}C.$$

Le bilan de la réaction globale à 1 400° est :

$$5\,Zr + 3\,WC \rightarrow Zr_{3+x}C + (2 - x)\,ZrW_2 + (2x - 1)\,W.$$

Décomposition de ZrW_2 sous atmosphère d'hydrogène :

$$3\,ZrW_2 \rightarrow W_5Zr_3 + W.$$

TABLEAU XIV

Mélanges WC/Zr	Conditions	WC	W_2C	W	ZrC	ZrH_2	ZrW_2	W_5Zr_3
3/5	Montée à 600° puis refroidissement	F+				F		
3/5	Montée à 1 200° puis refroidissement	F		F	f	F		
3/5	Montée à 1 400° puis refroidissement	f+	f+	F	F		m	
3/5	1 heure à 1 400°	ttf	tf	TF	F			f

D. **Étude de la nouvelle phase** W_5Zr_3. — 1° **Structure.** — Nous avons indicé les raies du diagramme de poudre de cette phase à l'aide d'abaques de Bunn. Ce composé cristallise dans le système quadratique centré ; le diagramme X de poudre est quasi identique à celui de W_5Si_3 : paramètres, plans réticulaires, intensités relatives des raies (tableau XV).

La structure de W_5Si_3 a été déterminée par Aronsonn ([28]), elle est quadratique centrée et appartient au groupe spatial D_{4h}^{18} I4/mcm. Il est probable que le composé zirconium-tungstène appartient au même groupe spatial et correspond, par suite, à la formule W_5Zr_3.

TABLEAU XV

W_5Zr_3 quadratique centrée $a = 9{,}50$ Å $c = 4{,}85$ Å				W_5Si_3 quadratique centrée $a = 9{,}60$ Å $c = 4{,}92$ Å		
d Å observées	Intensités relatives	*hkl*	*d* Å calculées	*d* Å observées	Intensités relatives	*hkl*
6,73	f	110	6,72	6,79	tf	110
4,76	tf	200	4,75	4,80	tf	200
3,37	f	220	3,36	3,39	f	220
3,22	F	211	3,21	3,24	m+	211
3,01	F	310	3,00	3,03	m	310
2,46	m+	002	2,45	2,48	f+	002
2,38	f+	400	2,37	2,40	f	400
2,31	F	321	2,32	2,34	F	321
2,18	m+	202	2,18	2,21	f	202
2,13	F	420	2,12	2,14	m	420
2,08	TF	411	2,08	2,11	TF	411
1,99	F	222	1,98	2,00	m+	222
1,66	f+	332	1,66			
1,58	f	600	1,58			
1,53	m	213	1,52	1,51	f	213

Les paramètres de la maille quadratique centrée de W_5Zr_3 sont :

$$a = 9{,}50 \text{ Å}, \qquad c = 4{,}85 \text{ Å}, \qquad a/c = 1{,}94.$$

Nowotny ([29]) a réparti les composés du type Me_5Si_3 et Me_5Ge_3 en trois classes : deux à structure quadratique et une à structure hexagonale. Malgré la grande différenciation entre les caractères structuraux des éléments Si et Ge d'une part et de Zr d'autre part, nous pensons que le zirconium peut former des composés du type Me_5Zr_3 rentrant dans cette classification.

2° **Stabilité de W_5Zr_3.** — A 1 400° sous vide, il se décompose en ses éléments, mais il reste stable sous atmosphère d'argon.

A la température de sa formation il est instable en présence de carbone :

$$W_5Zr_3 + 8\,C \rightarrow 5\,WC + 3\,ZrC.$$

([28]) B. ARONSONN, *Acta Chem. Scand.*, 1955, **9**, 1107.
([29]) H. NOWOTNY, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 1886.

3° **Rôle de l'hydrogène dans la décomposition de ZrW_2.** — Nous n'avons pu élucider le rôle de l'hydrogène, mais nous avons vérifié que c'est la nature chimique de ce gaz qui détermine la décomposition de ZrW_2 ; en effet, ZrW_2 se forme sous atmosphère d'argon et reste stable.

L'hydrogène n'intervient pas de façon sensible dans cette réaction, car nous n'avons pu observer aucune adsorption. L'hydrogène semble intervenir comme stabilisant de la phase W_5Zr_3, peut-être par une très faible dissolution dans la maille.

On retrouverait, ainsi, l'influence stabilisante par un élément de faible rayon atomique qui a été établie par Nowotny pour les composés Me_5Si_3 avec B, N_2, C.

IV. — Étude du système zirconium-tungstène par synthèse directe.

La seule phase observée par analyse radiocristallographique, dans le système Zr — W est ZrW_2 cubique. Elle n'a pas été préparée pure par synthèse, car il reste du tungstène et du zirconium qui n'ont pas réagi. A 1 400°, après 1 heure, 50 p. 100 du tungstène n'ont pas réagi ; à 1 600°, la réaction n'est pas encore complète. On peut éliminer tout le tungstène en augmentant la vitesse de réaction par addition d'un excès de zirconium.

A. **Propriétés chimiques de ZrW_2.** — 1° **Action de l'oxygène.** — ZrW_2 est très oxydable. A 800° il est totalement oxydé en ZrO_2 et WO_3.

2° **Action du carbone.** — ZrW_2 est détruit par le carbone à 1 400° avec formation des deux carbures ZrC et WC.

3° **Action du bore.** — En ajoutant aux mélanges Zr — W une faible quantité de bore il se forme à côté de ZrW_2 une phase nouvelle que nous désignons par X.

Cette phase X peut être un nouveau binaire Zr — W ou un ternaire Zr — W — B.

Dans le premier cas, il faut admettre que le bore ou le ZrB_2 formé favorise la formation d'un composé qui n'apparaît pas à partir des deux corps simples Zr et W.

Dans le second cas il faut envisager une réaction conduisant à un ternaire qui contient une faible quantité de bore puisque la plus grosse partie est passée à l'état de ZrB_2.

La superposition des réactions, qui laissent un mélange, ne nous

Tableau XVI

Mélanges	Température	W	Zr	ZrW_2	ZrB_2	X
Zr + 2 W.	1 400°	TF	f+	F		
Zr + 2 W + 1/2 B . . .	1 400°	TF		F	f	m
Zr + W	1 400°	m+	m	F		
Zr + W + 1/2 B. . . .	1 400°	F+		F	f	m
2 Zr + W.	1 600°		m+	F		
2 Zr + W + 1/2 B . . .	1 600°		m	F	f	m

a pas permis d'élucider le mécanisme qui conduit à cette phase X. et de déterminer la composition chimique de cette phase.

Les raies principales de la phase X sont :

7,48 Å m+ 2,67 m 2,38 F 2,36 F 2,34 m 2,29 m+.

CHAPITRE III

Les borures de zirconium.

Le système zirconium-bore a été étudié par Glaser et Post ([30]), Schelder ([31]), et Nowotny, Rudy, Benesovsky ([32]).

Glaser et Post ont signalé trois borures :

— ZrB_2, stable jusqu'à son point de fusion 3 040° C.

— ZrB a un domaine de stabilité étroit. Il se prépare à 1 000° et se décompose à 1 200° ; une trempe très rapide est nécessaire pour l'amener à 15°.

— ZrB_{12} se prépare au-dessus de 1 600° et fond au-dessus de 3 000°. Novotny, Rudy et Benesovsky ([32]) ont établi un diagramme de phases du système zirconium-bore ; selon eux, ZrB s'obtient au-dessus de 1 500° et se décompose à 2 400° en une réaction péritectique conduisant à un mélange : liquide + ZrB_2 solide.

([30]) F. Glaser et B. Post, *J. Metals*, 1952, **4**, 631.
([31]) W. Schelder, Thesis Techn. Hochsch., Graz, 1952.
([32]) H. Nowotny, E. Rudy et F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.*, 1960, **91**, 693.

I. — Étude expérimentale.

A. **Préparation des borures de zirconium.** — Nous avons porté à 1 400°, pendant 1 heure, des mélanges de zirconium et de bore. Ces réactions réclament un vide poussé (10^{-3} mm de mercure au moins) car le zirconium est très oxydable. La seule phase obtenue est le diborure ZrB_2 hexagonal.

Tableau XVII

Rapport B/Zr	ZrB_2	Zr
12	F	
8	F	
2	F	
1	F	f+
1/2	F	m

Nous avons fait les mêmes expériences sous atmosphère d'hydrogène, dans le but de réaliser l'action de l'hydrure de zirconium sur le bore ; dans ces conditions la seule phase stable est encore ZrB_2.

Nous n'avons pas obtenu la phase ZrB cubique signalée par Glaser et Post ([30]), mais dans cet intervalle de température ZrB_2 commence à se former.

Au-dessus de 1 500°, les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'oxyde de carbone ; elles conduisent au diborure, mélangé avec une phase cubique dans les mélanges riches en zirconium. Cette phase peut être aussi bien ZrC que ZrB, car les spectres de Debye-Scherrer de ces deux phases sont identiques.

Nowotny ([32]) signale une dissolution du borure de zirconium dans le carbure de zirconium conduisant à un composé Zr(B — C).

Le composé ZrB_{12} n'a pas été identifié même à 1 700° ; il est probablement instable en présence de carbone.

ZrB_2 est le seul borure de zirconium que nous ayons pu préparer. Il se forme à 1 400° par union des deux corps simples pris dans les proportions stœchiométriques. La réaction est rapide : entre une 1/2 heure et 1 heure. Elle est complète après 1 heure, car l'analyse radiocristallographique ne montre plus les raies caractéristiques du zirconium et l'analyse chimique ne révèle plus de bore libre.

ZrB_2 est insoluble dans l'acide chlorhydrique 12 N, mais rapidement soluble dans l'eau régale à froid.

Il est stable en présence de carbone ; il ne subit aucune altération lorsqu'il est chauffé à 1 600° dans un creuset de graphite sous atmosphère d'oxyde de carbone.

CHAPITRE IV

Étude sur le système ternaire zirconium-tungstène-bore (*).

Les chapitres précédents étudient les six phases binaires individualisées, obtenues à 1 400° dans le système Zr — W — B, les éléments étant pris deux à deux.

Il reste à rechercher si d'autres phases interviennent dans le ternaire : solutions solides ou composés définis.

Le borure de zirconium ZrB_2 n'est isotype avec aucun borure de tungstène, et d'autre part le rayon atomique du zirconium et celui du tungstène sont très différents :

$$r_W = 1{,}39 \text{ Å}, \qquad r_{Zr} = 1{,}60 \text{ Å}.$$

On peut donc penser qu'il ne se formera pas de solutions solides entre ces borures. En réalité, des solutions solides limitées se forment parfois entre des composés qui ne sont pas isotypes ; ainsi Steinitz ([33]) signale que WB orthorhombique peut se dissoudre dans ZrB_2 hexagonal au-dessus de 1 600° C et en présence d'un excès de bore.

Un système assez voisin du système étudié, Ti — Mo — B, a fait l'objet de recherches ([2]) ; il révèle plusieurs phases ternaires en substituant partiellement Mo par Ti à partir d'un borure de molybdène. Le composé obtenu est isotype du premier :

$$Mo_3B_2 \rightarrow (Mo — Ti)_3B_2$$
$$MoB \rightarrow (Mo — Ti)B$$
$$MoB_2 \rightarrow (Mo — Ti)B_2.$$

L'échange du molybdène par le titane est favorisé par les valeurs respectives voisines des rayons atomiques du molybdène et du titane :

$$r_{Mo} = 1{,}39 \text{ Å}, \qquad r_{Ti} = 1{,}47 \text{ Å}.$$

(*) A. Chrétien et J. Helgorsky, *C. R.*, 1961, **253**, 2693.

([33]) R. Steinitz, *Powder Met. Bull.*, 1951, **6**, 54.

Il serait surprenant de trouver des phases de ce type dans le système Zr — W — B en raison de la disproportion des rayons atomiques du tungstène et du zirconium et de l'absence de borure de tungstène isotype du borure de zirconium, au moins dans l'intervalle de température considéré.

L'étude de ce système est précédée par quelques considérations thermodynamiques sur la stabilité des différents borures.

I. — Stabilité thermodynamique des borures de tungstène et de zirconium.

A. **Généralités.** — La stabilité est liée à l'enthalpie de formation qui, en principe, est accessible par différentes voies, mais les déterminations directes sont délicates. Les méthodes calorimétriques classiques ne peuvent être utilisées ici pour déterminer les chaleurs de formation. La calorimétrie par combustion donnerait des résultats incertains en raison de la quasi-impossibilité d'oxyder tout le bore, car l'oxydation en B_2O_3 se fait de plus en plus mal par suite de la formation d'un verre borique qui fait écran.

Brewer et Haraldsen ([34]) ont utilisé une méthode indirecte qui semble généralement applicable : la détermination des conditions d'équilibres réactionnels à haute température, dans les systèmes contenant les borures. La détermination des équilibres entre le graphite et les phases borures et carbures, ainsi que la détermination des équilibres entre l'azote et les borures et nitrures, peut donner des renseignements utiles.

D'une façon générale, l'équilibre entre deux métaux et le bore avec la détermination des phases formées peut exprimer la stabilité relative des borures.

La variation d'énergie libre ΔF lors d'une réaction chimique est exprimée par la relation :

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \qquad (1)$$

à température T° K et pression P.

ΔH est la variation d'enthalpie.

ΔS est la variation d'entropie.

L'enthalpie standard de réaction à la température T a pour expression :

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT. \qquad (2)$$

([34]) L. Brewer et H. Haraldsen, *J. Electrochem. Soc.*, 1959, **102**, 399.

L'entropie standard de la réaction à T° K s'écrit :

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T}\, dT \qquad (3)$$

$$\Delta S^0_{298} = \Delta S^0_0 + \int_0^{298} \frac{\Delta C_p}{T}\, dT.$$

On sait qu'une réaction est possible, en principe, si sa variation d'énergie libre est inférieure à o ; elle est impossible dans le cas contraire. Le fait que $\Delta F < o$ n'indique pas forcément que la réaction sera réalisable, car sa vitesse peut être insuffisante à la température choisie.

B. **Stabilité des borures de tungstène.** — Notre étude sur la stabilité des borures de tungstène en présence de carbone a manifesté deux types de réaction, suivant que le bore reste lié au tungstène sous une autre forme ou qu'il se carbure.

$$WB_x + (1-y)C \rightarrow (1-y)WC + W_yB_x$$
$$WB_x + (x/4+1)C \rightarrow WC + x/4\ B_4C.$$

Nous admettrons que $\Delta F < o$ si la réaction a pu être réalisée et $\Delta F > o$ dans le cas contraire ; le borure est alors respectivement instable ou stable en présence de carbone.

La loi de Neuman-Kopp (1865) — la chaleur spécifique d'un composé solide est égale à la somme des chaleurs spécifiques de ses constituants — amène une simplification des équations précédentes. En réalité la loi n'étant qu'approchée $\Delta C_p \simeq o$.

L'équation (2) se réduit donc à :

$$\Delta H^0_T \simeq \Delta H^0_{298}.$$

En conséquence : l'enthalpie standard ΔH d'une réaction dans l'état solide est pratiquement indépendante de la température.

Il en est de même pour l'entropie dans l'équation (3) :

$$\Delta S^0_T \simeq \Delta S^0_{298} \simeq \Delta S^0_0 \simeq o.$$

En tenant compte de ces approximations, l'énergie libre standard de la réaction :

$$\Delta F^0_T = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T$$

peut s'écrire :

$$\Delta F^0_T \simeq \Delta H^0_{298}.$$

L'énergie libre standard de la réaction à toute température peut être remplacée par l'enthalpie de la réaction à 25° C.

Les tables indiquent pour une molécule-gramme de carbure :

Pour WC : $\Delta H^0_{298} = -\ 8{,}41$ kcal [35].

Pour ZrC : $\Delta H^0_{298} = -\ 44{,}4$ kcal [36].

Pour B_4C : $\Delta H^0_{298} = -\ 13{,}8$ kcal [37].

Écrivons les réactions suivantes :

$$W_2B + 2\,C \rightarrow WB + WC \qquad \Delta F < 0 \tag{1}$$

$$\Delta H_{WB} + \Delta H_{WC} - \Delta H_{W_2B} < 0$$
$$\Delta H_{WB} - \Delta H_{W_2B} < -\Delta H_{WC}$$
$$\Delta H_{WB} - \Delta H_{W_2B} < 8{,}4 \text{ kcal/mole}$$

$$W_2B + 9/4\,C \rightarrow 2\,WC + 1/4\,B_4C \tag{2}$$

$$2\,\Delta H_{WC} + 1/4\,\Delta H_{B_4C} - \Delta H_{W_2B} > 0$$
$$\Delta H_{W_2B} < -\ 21 \text{ kcal/mole}$$

$$WB + 5/4\,C \rightarrow WC + 1/4\,B_4C \qquad \Delta F > 0 \tag{3}$$

$$\Delta H_{WC} + 1/4\,\Delta H_{B_4C} - \Delta H_{WB} > 0$$
$$\Delta H_{WB} < -\ 13 \text{ kcal/mole}$$

$$W_2B_5 + 3/4\,C \rightarrow 2\,WB + 3/4\,B_4C \qquad \Delta F < 0 \tag{4}$$

$$2\,\Delta H_{WB} - \Delta H_{W_2B_5} < 10{,}5 \text{ kcal/mole}$$

$$2\,WB_4 + 3/4\,C \rightarrow W_2B_5 + 3/4\,B_4C \qquad \Delta F < 0 \tag{5}$$

$$\Delta H_{W_2B_5} - 2\,\Delta H_{WB_4} < 10{,}5 \text{ kcal/mole.}$$

Les relations précédentes permettent d'écrire que :

Pour WB : $\Delta H < -\ 13$ kcal/mole.

Pour W_2B : $\Delta H < -\ 21$ kcal/mole.

Elles expriment en outre les différences maximum entre les enthalpies de formation des différents borures, ainsi les valeurs de WB et W_2B diffèrent-elles au plus de 8,4 kcal/mole.

Nous avons ainsi déterminé la limite supérieure des ΔH des borures de tungstène. Pour localiser le domaine dans lequel se situe la valeur réelle, il faut déterminer une limite inférieure des enthalpies de formation.

Cette détermination a été faite en utilisant la réaction de l'azote à 1 100° C, sur les borures de tungstène.

Kiessling et Liu [38] ont montré que, à cette température, tous les

[35] G. Huff, E. Squieteri et P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3380.
[36] K. K. Kelley, Commun. privée citée par Brewer [34].
[37] Van Artsdalen, Commun. privée citée par Brewer [34].
[38] R. Kiessling et Y. H. Liu, *J. Metals*, 1951, **3**, 639.

borures de tungstène réagissent avec l'azote formant du nitrure de bore et libérant le tungstène :

$$W_2B + N \rightarrow 2\,W + BN.$$

On ne peut appliquer la loi de Neumann-Kopp aux nitrures ; le ΔC_p n'est pas négligeable puisqu'un corps gazeux — l'azote — intervient dans la réaction. L'entropie intervient dans le calcul de l'énergie libre de formation de BN.

Les données thermodynamiques de BN utiles ici sont ([39]) :

$$\Delta H^0_{298} = -60{,}7 \text{ kcal/mole}$$
$$\Delta S^0_{298} = -20{,}7 \text{ cal.degré/mole.}$$

Nous avons calculé l'énergie libre de formation de BN à 1 373° K en utilisant les travaux de Kelley qui donnent les variations d'entropie et d'enthalpie de ce corps en fonction de la température ([40]). On trouve :

$$\Delta F^0_{1\,373^\circ\,K} = -26 \text{ kcal/mole} \qquad \Delta H_{W_2B} > -26 \text{ kcal/mole.}$$

Tous ces résultats permettent de localiser les enthalpies de formation des borures de tungstène :

$$-21 \text{ kcal} > \Delta H_{W_2B} > -26 \text{ kcal}$$
$$-13 \text{ kcal} > \Delta H_{WB} > -18 \text{ kcal}$$
$$-36 \text{ kcal} > \Delta H_{W_2B_5} > -46 \text{ kcal}$$
$$-23 \text{ kcal} > \Delta H_{WB_4} > -28 \text{ kcal.}$$

C. **Stabilité du borure de zirconium** ZrB_2. — Ce borure est stable en présence de carbone.

La réaction :

$$ZrB_2 + 3/2\,C \rightarrow ZrC + 1/2\,B_4C$$

est donc fictive et son $\Delta F > 0$.

On en déduit pour ZrB_2 :

$$\Delta H < -51 \text{ kcal/mole.}$$

En se basant sur la stabilité de ZrB_2 en présence d'azote à 1 820° K, Brewer ([34]) a pu préciser la limite inférieure :

$$\Delta H_{ZrB_2} < -77 \text{ kcal/mole.}$$

ZrB_2 a donc une enthalpie de formation très inférieure à celle des borures de tungstène, et on peut prévoir qu'il sera plus stable.

([39]) A. Dworkin, D. Samsore et E. Van Artsdalen, *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 837.
([40]) K. K. Kelley, *Bull. U. S. Bureau Mines*, 1949, 476.

D. **Étude expérimentale de la stabilité des borures.** — Les enthalpies de formation déterminées ci-dessus permettent de prévoir les réactions possibles dans le système Zr — W — B.

Ainsi la réduction de ZrB_2 par le tungstène est thermodynamiquement impossible, car la formation de l'un ou l'autre borure de tungstène qui en résulterait correspond à une variation d'énergie libre positive :

$$ZrB_2 + 2\,W \rightarrow Zr + 2\,WB$$
$$ZrB_2 + 4\,W \rightarrow Zr + 2\,W_2B$$
$$5/2\,ZrB_2 + 2\,W \rightarrow 5/2\,Zr + W_2B_5.$$

Nous n'avons pu réaliser aucune de ces réactions à 1 400° C.

Par contre, la formation du borure de zirconium ZrB_2 par action du zirconium sur WB et W_2B est possible car les réactions ci-dessous ont une variation d'énergie libre négative :

$$1/2\,Zr + 2\,WB \rightarrow 1/2\,ZrB_2 + W_2B \quad (1)$$
$$Zr + 2\,WB \rightarrow ZrB_2 + 2\,W \quad (2)$$
$$Zr + 2\,W_2B \rightarrow ZrB_2 + 4\,W. \quad (3)$$

WB sera plus facile à détruire que W_2B car la variation d'énergie libre de la réaction (2) est inférieure à celle de la réaction (3).

Brewer ([5]) signale que W_2B réagit avec le zirconium, à haute température, selon la réaction (3).

Des considérations analogues aux précédentes montrent que W_2B_5 et WB_4 sont détruits, comme W_2B et WB, par le zirconium.

Nous avons réalisé à 1 400° les réactions en cause, avec WB et avec W_2B_5, comme le montre le tableau XVIII.

Il semble que les réactions avec le zirconium soient plus faciles pour W_2B_5 que pour WB, mais des complications doivent intervenir avec W_2B_5 par suite de la formation de borures de tungstène intermédiaires.

Tableau XVIII

Mélanges	WB	W_2B	W	ZrB_2	ZrW_2
2 WB + 1/2 Zr	m	F	f+	f	
2 WB + Zr	f+	f+	F	m	
WB + Zr			F	m	m
W_2B_5 + Zr	F	f+	f	m	
W_2B_5 + 2 Zr	m	m	f+	m+	
W_2B_5 + 3 Zr	f	m+	F	m+	f

II. — Réactions dans le système ternaire zirconium-bore-tungstène à 1 400°.

Les mélanges Zr — W — B des trois corps simples pulvérulents ont été broyés, pastillés à 20 t/cm² et chauffés pendant 2 heures, à 1 400°, sous pression réduite (10^{-3} mm de mercure).

Chaque mélange ternaire est figuré par un point à l'intérieur d'un triangle équilatéral (fig. 9).

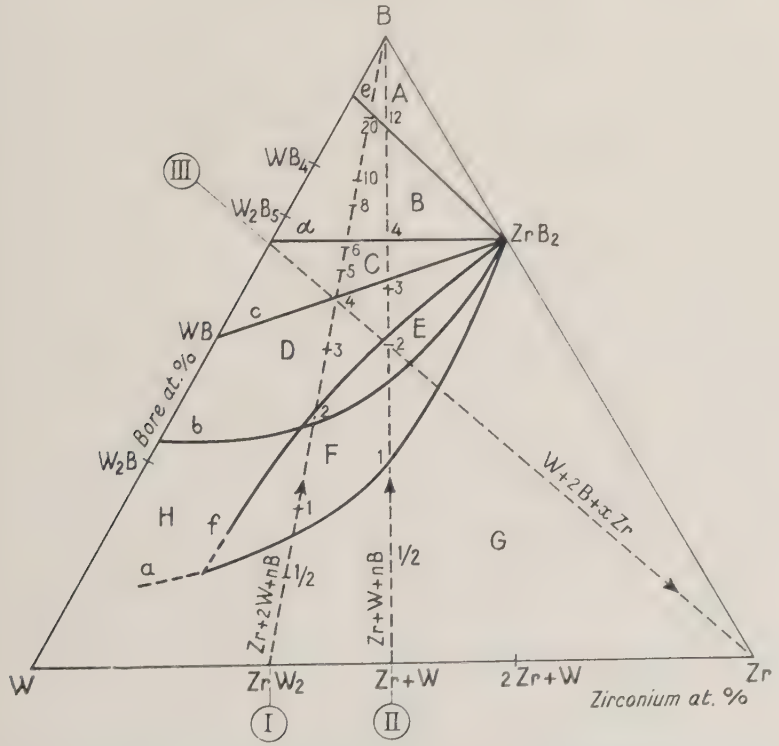

Fig. 9. — Système zirconium-bore-tungstène après 2 heures de chauffe à 1 400°.

Les éléments zirconium, tungstène et bore sont figurés respectivement par les trois sommets du triangle de référence.

Les binaires correspondent aux trois côtés du triangle.

Si la composition du mélange est convenable, l'un des trois corps simples mis en jeu, Zr, W ou B, peut se retrouver libre après réaction. Le tungstène réagit le moins facilement ; comme nous l'avons

vu, les réactions conduisant à W_2B et ZrW_2 sont loin d'être complètes à 1 400°.

Aucune phase ternaire n'a été identifiée, mais la possibilité de formation d'une telle phase n'est pas exclue.

Un mélange quelconque des trois constituants donne toujours, après réaction, au moins trois phases et au plus cinq. Le triangle est partagé en domaines qui marquent la coexistence des phases. Ces domaines sont déterminés par l'expérience qui utilise surtout l'analyse par spectrographie X.

Nous en avons déterminé huit représentés sur la figure 9.

Domaine A : $ZrB_2 + B + WB_4$
Domaine B : $ZrB_2 + B + WB_4 + W_2B_5$
Domaine C : $ZrB_2 + W_2B_5 + WB + W$
Domaine D : $ZrB_2 + WB + W + W_2B$
Domaine E : $ZrB_2 + WB + W + W_2B + ZrW_2$
Domaine F : $ZrB_2 + W + W_2B + ZrW_2 + X$
Domaine G : $ZrB_2 + W$ ou $Zr + ZrW_2 + X$
Domaine H : $ZrB_2 + W + W_2B$.

On constate que ZrB_2 est présent partout à l'intérieur du triangle.

Les phases identifiées sont bien celles prévues par l'étude des stabilités, d'après la thermodynamique.

Les mélanges mis en jeu pour une même série d'expériences correspondent à des segments tel que I, pour lequel la composition est $Zr + 2W + nB$. Sur un tel segment on voit se succéder l'apparition et la disparition des diverses phases. L'ensemble des segments ainsi choisis permet de déterminer les domaines de coexistence des phases.

Voici seulement deux exemples de séries d'expériences choisies parmi les cinq que nous avons faites, sans compter diverses expériences isolées.

A. **Étude de la série des mélanges** $Zr + 2W + nB$. — Lorsqu'on ajoute progressivement du bore au mélange $Zr + 2W$, le point représentatif se déplace sur la ligne I.

L'analyse radiocristallographique permet de déterminer approximativement sur la ligne I les domaines où se trouvent les différents borures. La première colonne du tableau XIX indique la valeur de n, c'est-à-dire le nombre d'atomes de bore ajoutés à $Zr + 2W$.

Le borure de zirconium apparaît pour $n = 1/2$ et par la suite il est présent partout.

W_2B commence à apparaître au voisinage de $n = 1$ et disparaît pour $3 < n < 4$.

WB commence au-dessous de $n = 2$ et disparaît vers $n = 6$.

W_2B_5 commence vers $n = 4$ et finit vers $n = 20$.

WB_4 commence vers $n = 8$.

Tableau XIX

$Zr + 2\,W + n\,B$	W	W_2B	WB	W_2B_5	WB_4	ZrW_2	ZrB_2	X
1/2	F					m+	f+	m
1	F	f+				m	m	m
2	m+	F	f			f	f+	
3	m+	m+	F				f+	
4	m		F	tf			f+	
5	f+		m	F			f+	
6	f		f	F			f+	
8				m+	f		f	
10				m+	f+		f	
20				f	TF		f	

Les réactions qui conduisent à la phase X et ZrW_2 ont été étudiées dans le chapitre II.

L'étude thermodynamique des systèmes binaires permet d'interpréter les réactions dans le ternaire.

Dans un mélange Zr — W — B, le bore a la possibilité de réagir en passant à l'état de borure de zirconium ou de borure de tungstène. La réaction la plus facile à réaliser selon la thermodynamique est la formation de ZrB_2, et d'autre part sa vitesse est plus grande que celles des réactions conduisant aux borures de tungstène : W_2B, WB, W_2B_5, WB_4. Cela explique que la phase ZrB_2 soit présente aussitôt que l'on ajoute du bore au mélange Zr + 2 W.

A partir de ces éléments, il est possible d'expliquer le mécanisme d'une réaction pour un mélange suffisamment riche en bore comme Zr + 2 W + 4 B.

A 1 400°, les réactions qui peuvent avoir lieu dans les binaires sont :

Zr + 4 B, qui donne ZrB_2 ;

2 W + 4 B, qui donne un mélange de W_2B_5 et WB.

La réaction Zr + 2 W → ZrW_2 est thermodynamiquement possible, mais sa vitesse est si faible par rapport aux réactions précédentes qu'elle n'intervient pratiquement pas.

Puisque ZrB_2 se forme facilement et rapidement, surtout en présence d'un excès de bore, tout le zirconium aura réagi à l'état de ZrB_2 avant que le tungstène ait disparu. A la limite il ne restera que deux

atomes de bore pour réagir avec deux atomes de tungstène, et donc le monoborure de tungstène WB doit réunir la plus grande partie du bore et du tungstène restant. L'analyse radiocristallographique montre, en effet, que W_2B_5 est en phase faible et WB en phase forte.

Remarque. — Nous avons étudié les mélanges Zr + W + nB (ligne II) et 2 Zr + W + nB et nous avons pu ainsi délimiter les domaines où se trouvent les borures de tungstène.

Les frontières a et c délimitent le domaine de W_2B.

Les frontières b et d délimitent celui de WB.

Les frontières c et e délimitent celui de W_2B_5.

Au-dessus de e on trouve WB_4.

Toutes les frontières convergent vers ZrB_2 car, pour des mélanges très riches en zirconium, la proportion de bore nécessaire à la formation d'un borure de tungstène sera faible par rapport à celle nécessaire à la formation de ZrB_2.

B. **Étude de la série des mélanges** W + 2 B + xZr **à 1 400°** (ligne III). — ZrW_2 commence à se former pour $x = 1$ car il reste du zirconium libre en présence de tungstène.

La phase X commence à se former pour $1 < x < 2$.

Tableau XX

W + 2 B + xZr	Zr	W	W_2B	WB	W_2B_5	ZrB_2	ZrW_2	X
1/2		m		F	tf	f+		
1		m	F	F		m	f	
2	m+	f				m	F	m
3	F	tf				m+	F+	F
5	F					m+	F	m+

Nous avons étudié les mélanges W + B + xZr et 2 W + B + xZr et nous avons ainsi délimité le domaine où se trouvent les mélanges ternaires qui, après réaction à 1 400°, donnent les phases X et ZrW_2. La courbe f délimite ce domaine.

En définitive, sept phases cristallines interviennent à 1 400°, en plus des trois corps simples. Il en coexiste toujours au moins deux et au plus quatre. Elles sont toutes binaires sauf peut-être la phase X. Le borure de zirconium, ZrB_2, se manifeste dès que les éléments zirconium et bore sont présents.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Ce travail concerne l'étude de quelques réactions à l'état solide entre le zirconium, le bore et le tungstène, en système binaire et dans le système ternaire, par analyse chimique, et radiocristallographique surtout.

I

Le système bore-tungstène nous a donné quatre borures ; trois étaient connus : W_2B, WB, W_2B_5. Le borure nouveau est plus riche en bore que ceux-là. Il est obtenu par union des deux corps simples ; un excès de bore permet la combinaison totale du tungstène à 1 400° C. Il est dissocié totalement à 1 600° avec mise en liberté de bore et formation du borure W_2B_5, réaction réversible qui a lieu en sens inverse de 1 100° à 1 400°.

L'analyse chimique du nouveau borure a nécessité une méthode de séparation chimique du borure et du bore libre. Cette séparation utilise la différence de solubilité du bore et du borure dans l'eau régale à 15°.

Le nouveau borure a pour formule WB_4 ; sa structure correspond au système quadratique, avec pour paramètre : $a = 6{,}34$ Å, $c = 4{,}50$ Å ; sa densité $d_{25}^{4} = 8{,}3$ correspond à 4 molécules par maille.

Un borure de molybdène MoB_4, isotype avec WB_4, a été identifié dans ce travail.

Quelques propriétés chimiques des borures de tungstène ont été étudiées, en particulier : oxydation et stabilité en présence de carbone.

Les quatre borures de tungstène s'oxydent facilement ; l'oxydation complète à 1 000°, donne l'oxyde WO_3 et le verre borique B_2O_3.

Le seul borure de tungstène vraiment stable en présence de carbone graphite est WB ; tous les autres réagissent plus ou moins facilement avec le carbone et conduisent à WB.

II

Dans le but de préparer les binaires entre le zirconium et le tungstène, nous avons étudié diverses réactions, en particulier la réduction du bioxyde de zirconium par le monocarbure de tungstène.

1° **Réduction de ZrO_2 par WC.** — La réduction a été suivie par la variation de pression ainsi que par la perte du poids due au dégagement de l'oxyde de carbone.

La réduction est complète au bout de 1 heure à 1 550°. Elle se fait par l'intermédiaire de l'hémicarbure de tungstène suivant deux réactions principales :

$$ZrO_2 + 4\,WC \rightarrow Zr + 2\,W_2C + 2\,CO \qquad (1)$$
$$ZrO_2 + 2\,W_2C \rightarrow Zr + 4\,W + 2\,CO. \qquad (2)$$

Au-dessus de 1 400°, l'hémicarbure, produit par addition de tungstène au monocarbure, s'ajoute à celui fourni par la réaction (1).

Le composé ZrW_2 ne peut se former, car le zirconium libéré est carburé par les deux carbures de tungstène.

2° **Réaction sous vide du zirconium avec le monocarbure de tungstène.** — Elle révèle le composé ZrW_2 cubique. Le mécanisme réactionnel fait intervenir plusieurs réactions :

Carburation du zirconium :

$$Zr + WC \rightarrow ZrC + W.$$

Action du zirconium sur le tungstène libéré :

$$Zr + 2\,W \rightarrow ZrW_2.$$

Action du zirconium en excès sur le carbure de zirconium avec formation d'un carbure non stœchiométrique :

$$ZrC + y\,Zr \rightarrow Zr_{y+1}\,C \qquad 0 \leqslant y \leqslant 0{,}85.$$

3° **Réaction entre le zirconium et le monocarbure de tungstène sous atmosphère d'hydrogène.** — L'analyse radiocristallographique révèle un composé zirconium-tungstène isotype de W_5Si_3. Il est obtenu par décomposition de ZrW_2 sous atmosphère d'hydrogène à 1 400° :

$$3\,ZrW_2 \rightarrow W_5Zr_3 + W.$$

Nous avons accordé à ce composé la formule W_5Zr_3 par suite de son analogie cristalline avec W_5Si_3 ; sa maille est quadratique centrée, ses paramètres sont :

$$a = 9{,}50\ \text{Å} \qquad c = 4{,}85\ \text{Å}.$$

Ce composé est instable sous vide à 1 400° : il se décompose en ses éléments.

4° **Étude du système zirconium-tungstène par synthèse directe.** — La seule phase observée est ZrW_2 ; la réaction directe :

$$Zr + 2\,W \rightarrow ZrW_2$$

est incomplète à 1 600°.

L'addition d'une faible quantité de bore aux mélanges Zr — W forme, à côté de ZrW_2, une phase nouvelle, que nous désignons par X. Cette phase peut être un nouveau binaire du système Zr — W dont la préparation est favorisée par le bore, ou un composé ternaire pauvre en bore.

III

Le système Zr — B a révélé une seule phase ZrB_2, à 1 400°. Le diborure de zirconium ne réagit pas avec le carbone à 1 600°.

IV

Une étude thermodynamique basée sur la stabilité des borures de tungstène et de zirconium en présence de carbone révèle que ZrB_2 est le borure le plus stable et que par suite il ne peut être décomposé par le tungstène.

Le zirconium, au contraire, réagit avec les borures de tungstène, plus ou moins facilement suivant leurs enthalpies de formation. WB_4 est le moins stable, W_2B est le plus stable.

Le système Zr — W — B a été étudié à 1 400° ; sur le diagramme ternaire nous avons représenté les domaines dans lesquels coexistent les différentes phases reconnues précédemment.

Sept phases cristallines interviennent à 1 400°, en plus des trois corps simples. Il en coexiste toujours au moins deux et au plus quatre. La phase ZrB_2 est présente partout à l'intérieur du triangle représentatif.

(Laboratoire de Chimie minérale, Pr A. Chrétien,
Faculté des Sciences, Paris).

Imprimé avec les *Annales de Chimie.* *Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1961, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3629, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4379 —2-1962

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Structure macromoléculaire
des nitrures, carbures et borures métalliques.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 31 janvier 1962.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

MARC ZAMANSKY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN ROCHE.

J. BELGORSKY